

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 03-222298

(43)Date of publication of application : 01.10.1991

(51)Int.Cl.

H05H 1/30

(21)Application number : 02-014936

(71)Applicant : HITACHI LTD

(22)Date of filing : 26.01.1990

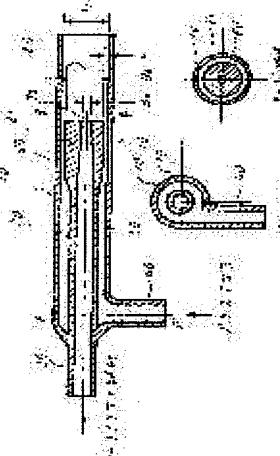
(72)Inventor : OKAMOTO YUKIO  
OISHI KONOSUKE  
YASUDA MAKOTO  
KOGA TADATAKA  
SHIMURA SOJI  
OKUMOTO TOYOJI

## (54) MICROWAVE PLASMA TRACE ELEMENT ANALYZING DEVICE

### (57)Abstract:

**PURPOSE:** To highly sensitively and efficiently analyze a trace element by forming a plasma torch into a double tube structure consisting of a discharge tube outer tube and a discharge tube inner tube, and thickening the top end part of the inner tube.

**CONSTITUTION:** A plasma torch system is formed of a double tube consisting of an outer tube 10 and an inner tube 20, and the difference between the inner diameter of the outer tube 10 and the outer diameter of the top end part of the inner tube 20 is less than 2mm. The other end of the inner tube 20 is connected to a sample introducing system 30. The top end of the outer tube 10 is extended over the top end of the inner tube 20, and the other end is terminated in a plasma gas introducing tube 40 connected in the tangential direction. In this case, by thickening the top end part 21 of the inner tube 20 of the plasma torch of double tube structure, the plasma gas flow rate can be reduced, and also the pressure in the center part of a plasma generating part 80 can be reduced, so that a doughnut plasma can be easily formed. Hence, the analysis of a trace element can be highly sensitively and efficiently performed.



### LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

⑯日本国特許庁 (JP)

⑪特許出願公開

⑫公開特許公報 (A)

平3-222298

⑬Int.Cl.<sup>5</sup>

H 05 H 1/30

識別記号

庁内整理番号

9014-2G

⑭公開 平成3年(1991)10月1日

審査請求 未請求 請求項の数 7 (全6頁)

⑮発明の名称 マイクロ波プラズマ極微量元素分析装置

⑯特願 平2-14936

⑰出願 平2(1990)1月26日

⑱発明者 岡本 幸雄 東京都国分寺市東恋ヶ窪1丁目280番地 株式会社日立製作所中央研究所内

⑲発明者 大石 公之助 茨城県勝田市市毛882番地 株式会社日立製作所那珂工場内

⑳発明者 安田 誠 東京都国分寺市東恋ヶ窪1丁目280番地 株式会社日立製作所中央研究所内

㉑発明者 古賀 正太佳 茨城県勝田市市毛882番地 株式会社日立製作所那珂工場内

㉒出願人 株式会社日立製作所 東京都千代田区神田駿河台4丁目6番地

㉓代理人 弁理士 小川 勝男

最終頁に続く

明細書

1. 発明の名称

マイクロ波プラズマ極微量元素分析装置

2. 特許請求の範囲

1. 少なくとも、マイクロ波プラズマ生成系、プラズマトーチ系、試料導入系、測定系から成るマイクロ波プラズマ極微量元素分析装置において、前記プラズマトーチ系を外管と内管から成る二重管で構成するとともに、前記外管の内径と前記内管の先端部の外径との差を2mm以下とし、前記内管の他端を前記試料導入系に接続し、前記外管の先端は前記内管の先端よりも長く延長するとともに他端を接線方向に接続したプラズマガス導入管で終端した構造としたことを特徴とするマイクロ波プラズマ極微量元素分析装置。

2. 前記第1項において、前記プラズマトーチ系を構成する前記内管の外形をカップ状にし、前記内管の先端部の外径をその他の部分の外径より大きくしたことを特徴とするマイクロ波プラ

ズマ極微量元素分析装置。

3. 前記第1項又は第2項において、前記マイクロ波プラズマ生成系を少なくとも偏平導波管で構成するとともにその電界方向に貫通口を設け、前記貫通口を通して前記プラズマトーチ系を設置したことを特徴とするマイクロ波プラズマ極微量元素分析装置。

4. 前記第3項において、前記偏平導波管の内部で前記貫通口部に円筒状空洞を有する金属性円錐台を軸が一致するように設け、前記空洞から前記貫通口を通じて前記プラズマトーチ系を設置したことを特徴とするマイクロ波プラズマ極微量元素分析装置。

5. 前記第3項又は第4項において、前記偏平導波管に設けた前記貫通口の一方の径を他方より大きくし、大きい貫通口を有する前記偏平導波管の側面の外側に前記貫通口と軸が一致するよう金属性の円筒とその先端に穴を設けたエンドプレートを設け、前記穴に前記プラズマトーチの外管を挿通したことを特徴とするマイクロ

波プラズマ極微量元素分析装置。

6. 前記第3項又は第4項又は第5項において、前記プラズマトーチ系を構成する前記内管の先端から前記偏平導管の電界方向の一側面又は前記円錐台の先端までの距離 $f$ を一定値 ( $5 \leq f \leq 20 \text{ mm}$ ) に保ったことを特徴とするマイクロ波プラズマ極微量元素分析装置。

7. 第1項から第6項のいずれかの項において、前記偏平導波管と前記プラズマトーチ系の少なくとも一方に冷却する系を備えたことを特徴とするマイクロ波プラズマ極微量元素分析装置。

### 3. 発明の詳細な説明

#### 【産業上の利用分野】

本発明は、マイクロ波電力によって生成したプラズマを用いた極微量元素分析装置の改良に関するもので、特にそれにおけるマイクロ波プラズマ生成系とプラズマトーチ系との改良構造に関するもの。

#### 【従来の技術】

この種の従来装置については、例えばアプライド スペクトロスコピー、39, 2 (1985年)

3重管構造にし、前記放電管外管10を強制空冷している。これによりマイクロ波入力電力は500Wまで増大することが可能となり、第3図に比べ、分析感度の向上や分析可能な試料の種類の拡大が計られた。なお、第4図で10は放電管外管、20は放電管内管、22は前記放電管内管の先端部に設けた複数個のスロットを示し、前記内管の先端部22は第3図同様前記TM<sub>110</sub>モードキャビティの中央部に設置されている。

#### 【発明が解決しようとする課題】

上記従来技術にあっては、プラズマ形状のドーナツ化とそれによる高感度（検出限界の低減化）、さらに、マイクロ波供給電力の大電力化（500W以上）による高感度化や前記放電管内管20の先端の損傷の低減については十分配慮されておらず、感度（検出限界）や分析可能な試料の種類やさらには分析の安定性などに問題点があった。

本発明の目的は、大電力でドーナツ状のプラズマを安定に生成し、上記問題点を解決することにある。

第214頁から第222頁 (Appl. Spectroscopy 39, 2 (1985) pp214-222) やスペクトロケミカ アクタ40B, 3 (1985年) 第493頁から第499頁 (Spectrochimica Acta 40B, 3 (1985) pp493-499) において論じられており、おのおの第3図および第4図に示すような構成となっている。

すなわち、従来例前者にあっては、第3図に示すように、マイクロ波プラズマ生成系にはTM<sub>110</sub>モードのキャビティが用いられ、マイクロ波電力は同軸ケーブルコネクタを介して供給されている。さらに、前記キャビティの中央部には貫通口を設け、その内部に放電管外管10と放電管内管20から成るプラズマトーチが図示のように設置されている。

第3図の構成では発熱による前記プラズマトーチの損傷のために、マイクロ波入力電力は200W以下に制限されていたが、従来例後者にあっては、第4図に示すように、前記TM<sub>110</sub>モードキャビティを水冷するとともに、前記プラズマトーチを

#### 【課題を解決するための手段】

上記目的を達成するために、本発明においては、第1図に示すように、(1) プラズマトーチは放電管外管10と放電管内管20などから成る2重管構造とするとともに、前記内管20の先端部21を太くし（第2図の詳細図参照）、(2) マイクロ波キャビティは偏平導波管90と内導体100とエンドプレート111を基本に構成し、さらに(3) 前記内管の先端部21を前記内導体100の先端より後方 $f$ の距離に設定したものである。

#### 【作用】

前記(1)の前記内管20の先端部21を第2図のように太くすることは（先端部21の外径を $B_0$ とする）、前記放電管外管10の内径 $A_1$ を一定とすると、両者の隙間 $E = \frac{1}{2}(A_1 - B_0)$ が小さくなり、プラズマガス導入管40から導入するプラズマガスの流量 $F_p$ を一定とすると、前記放電管外管10の先端部のプラズマ発生部80の中軸上の圧力が低下するように作用する。それに

よって、ドーナツ状のプラズマが発生し易くなるように動作する。

前記(2)の前記偏平導波管90(電界方向の厚さ:  $a \leq 20 \text{ mm}$ )の使用はプラズマとのインピーダンスが整合し易くなるように作用し、また大電力(500W以上)も供給できるように作用する。それによって、反射電力が激減して効率が向上するように動作する。さらに、溶液試料なども直接分析できるように作用し、分析できる試料の範囲も拡大するように動作する。また、前記内導体100と前記エンドプレート111を用いることにより、これらのギャップeに表面波が励起されるように動作する。それによって、中心軸上の電界強度が弱くなり、ドーナツ状のプラズマの生成が容易になる。さらに、前記ギャップeを調整することにより、任意の電界強度を得ることができる。すなわち、前記電界強度は前記ギャップeに反比例する。そして、プラズマに吸収されるマイクロ波電力は、前記電界強度の二乗に比例する。

例えば円筒状(内径: 例えば $6 \sim 20 \text{ mm} \phi$ )の空洞101が設けてある。前記内導体100の形状は、例えば円錐台状でその高さbは、通常 $0 \leq b \leq 50 \text{ mm}$ である。110は銅から成る円筒状(内径: 例えば $40 \sim 100 \text{ mm} \phi$ )の外導体で、その一端に銅製のエンドプレート111が設けてある。前記エンドプレート111には、前記放電管外管10を貫通させるための円形の穴が設けてある。なお、その穴の周辺部112は他の部分より薄くする( $0.2 \sim 0.5 \text{ mm}$ )とよい。前記外導体110の長さdは、前記内導体100の先端から前記エンドプレート111までの距離eが( $e = 1 \sim 30 \text{ mm}$ )になるように設定してある。また、前記外導体110の外周には複数個の冷却剤放出口113が等間隙で設けてある。120は銅などから成る冷却剤(通常空気)導入系で、冷却剤は前記放電管外管10の外周を螺旋状に回転しながら流れるように、空洞101の内周壁面に対し接続方向から導入するように構成した。なお前記内導体100の先端から前記冷却剤導入系の設けら

前記(3)の前記内導体100の先端部から前記内管20の先端部21までの距離fを設定することは、前記プラズマガス圧力とプラズマ圧力とが一定の比で平衡するように動作する。これによって、ドーナツ状のプラズマを安定に保持できるようになり、また前記先端部21のプラズマによる損傷が低減するように作用する。

#### 〔実施例〕

以下、本発明の一実施例を第1図および第2図により説明する。第1図は本発明装置の主要部である表面波励起型マイクロ波キャビティとプラズマトーチの構造と両者の設置位置関係を示す断面図である。また、第2図は第1図に示したプラズマトーチの詳細断面図である。

第1図において、10と20はプラズマトーチを形成する石英から成る放電管外管と内管を示し、90は銅から成る偏平導波管(マイクロ波周波数 $2.45 \text{ GHz}$ のとき、電界方向の厚さ $a = 2 \sim 20 \text{ mm}$ 、通常 $8.6 \text{ mm}$ 、磁界方向は定形の $109.2 \text{ mm}$ )、100は銅から成る内導体で

れている他端までの距離cが使用マイクロ波波長の $1/4$ 程度となるように設定するとよい(マイクロ波電力のリークを低減できる)。130はニッケルなどから成るプラズマサンプリングコーンで質量分析を行うとき用いる。

第2図は前記プラズマトーチの詳細断面図を示す。ここで、10は石英から成る放電管外管でその内径 $A_1$ は $3 \sim 20 \text{ mm} \phi$ (プラズマガスが $\text{Ar}$ などの希ガスの場合では $A_1 = 3 \sim 10 \text{ mm} \phi$ 、 $\text{N}_2$ などの分子ガスの場合では $A_1 = 6 \sim 20 \text{ mm} \phi$ : 熱伝導係数が大きいことによる)である。20は石英から成る放電管内管でその先端部21の外径B<sub>1</sub>は $2.8 \sim 19 \text{ mm} \phi$ で、前記外管10と前記内管20の隙間Eが $0.2 \sim 1 \text{ mm}$ になるように設定してある。ここで、Eが $0.2 \text{ mm}$ よりも小さくなると製作精度が要求され製作が困難になる。一方、Eが $1 \text{ mm}$ を越えて大きくなると、ドーナツ状のプラズマの生成が困難(不安定)になるとともにプラズマガスの消費量も多くなるなどの問題が生ずる。したがって、外管10の内径

$A_1$ と内管先端部21の外径B<sub>0</sub>との差は2mm以下とするのがよい。30は石英から成るキャリアガスと試料の導入管で、前記内管20に直結している。40は石英から成るプラズマガス導入管で、前記外管10の他端にp-p'断面に示すように接線方向から取り付けてある。50は前記外管10と前記内管20との隙間（プラズマガス旋回部）で、前記内管の先端部21での隙間（プラズマガス加速部）60より大きくしてある（前記プラズマガス導入管40から導入したプラズマガス（He, N<sub>2</sub>, Ar, O<sub>2</sub>, Arなど、流量1~20l/min）が均一に旋回しながら放電空間80に輸送されるようにするため）。70は前記内管20に設けたキャリアガス（通常プラズマガスと同じ、流量0.3~1l/min）と試料の吹出口で、その径D<sub>0</sub>はD<sub>0</sub>=0.6~1.5mmφで、他の部分より細くしてある（流速を増加させ、プラズマ中に勢いよく試料などをプラズマの中心部に導入させるため）。また、前記内管20の先端部21から前記内導体100の先端部までの距離

fは（第1図参照）、前記先端部21の損傷の低減とプラズマのドーナツ化とその安定化のために、f=5~20mmに設定する。なお、この値は、プラズマガスの流量やマイクロ波電力さらに、前記放電管の外管10の内径A<sub>1</sub>と内管20の外径B<sub>0</sub>、および前記内導体100の先端部と前記エンドプレート111との間の距離eに依存し、fの値が上記範囲よりも小さくなると、前記内管20の先端部21がプラズマによって損傷するようになるとともにプラズマは不安定になったり消滅するようになる。一方、fが上記範囲よりも大きくなると、プラズマは集中したり旋回するようになって不安定になる。

なお、第2図におけるプラズマトーチは前記内外管を一体化したものであるが、第4図の従来技術のように、各々分離したものを組立てる方式にすることもでき、また材質もセラミックスなどでもよい。

また、第1図において、前記内導体100と前記エンドプレートの間に金属属性のコイル（通常巻

数1~5ターン、直径6~30mmφ）を設け、円偏波を励起させてプラズマを発生させてもよい。前記プラズマは、大気圧またはそれ以下の圧力（760~10<sup>-4</sup>Torr）の中で生成することができる。

#### 〔発明の効果〕

本発明によれば、二重管構造のプラズマトーチの内管20の先端部21を太くすることにより、プラズマガス流量を低減できるとともにプラズマ発生部80の中心部の圧力を低減できるので、容易にドーナツ状のプラズマを生成できる効果がある。また、マイクロ波キャビティを偏平導波管90と内導体100とエンドプレート111を基本にして構成したことにより、大電力（500W以上）でもマッチングよく（反射電力なしに）供給できるとともに、表面波や円偏波が励起できるのでドーナツ状のプラズマを生成できる効果がある。そして、前記プラズマトーチの内管20の先端部21から前記内導体100の先端までの距離fを設定することにより、前記ドーナツ状プラズ

マを安定に保持できる効果がある。

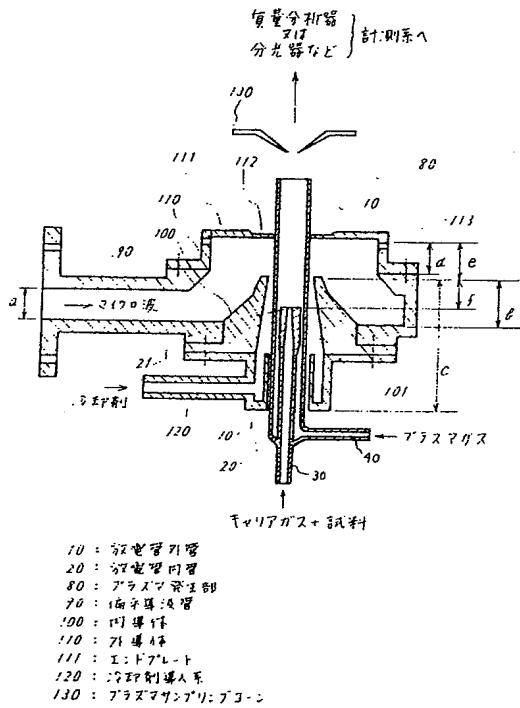
このようなドーナツ状プラズマの安定した生成保持により、高感度（低検出限界）で安定に極微量の元素の分析を効率的にできる効果がある。

#### 4. 図面の簡単な説明

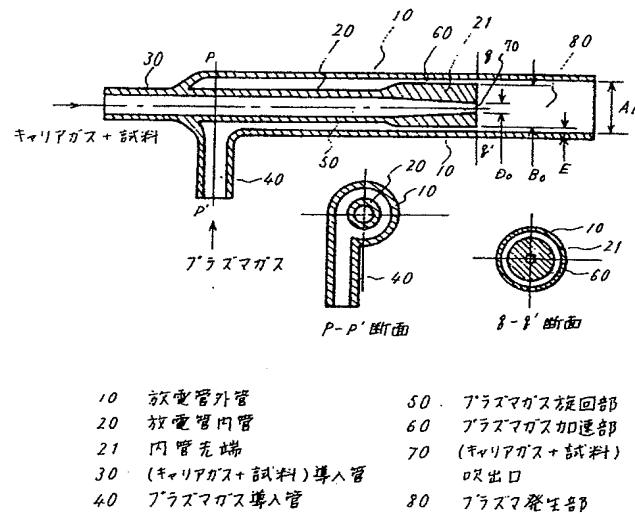
第1図は本発明の一実施例になる装置の断面図、第2図は本発明装置のプラズマトーチ部の断面詳細図、第3図および第4図は従来技術による装置の断面図を示す。

10…放電管外管、20…放電管内管、21…内管先端部、30…（キャリアガス+試料）導入管、40…プラズマガス導入管、70…（キャリアガス+試料）吹出口、80…プラズマ発生部、90…偏平導波管、100…内導体、110…外導体、111…エンドプレート、120…冷却剤導入系。

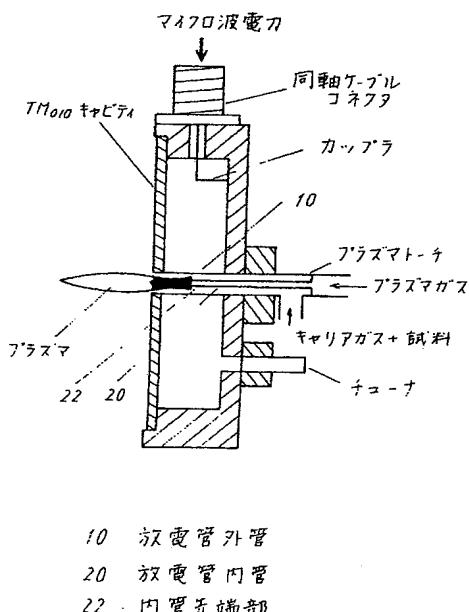
### 第1圖



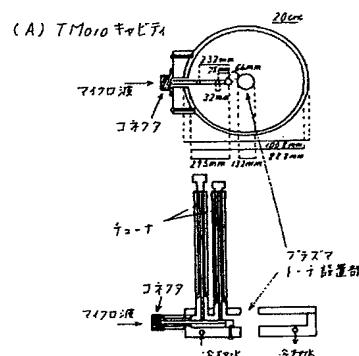
第 2 回



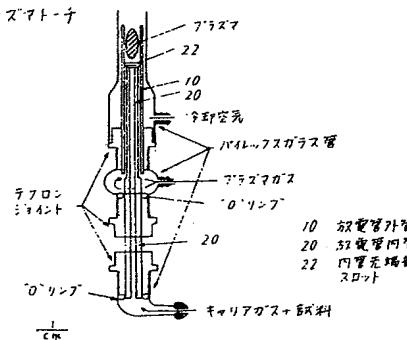
第3回



第4回



(B) フラズマト-チ



第1頁の続き

②発明者 志村 聰司 東京都国分寺市東恋ヶ窪1丁目280番地 株式会社日立製作所中央研究所内  
②発明者 奥本 豊治 茨城県勝田市市毛882番地 株式会社日立製作所那珂工場内